

## LAW OFFICES

## SUGHRUE, MION, ZINN, MACPEAK &amp; SEAS, PLLC

2100 PENNSYLVANIA AVENUE, N.W.  
WASHINGTON, D.C. 20037-3202  
TELEPHONE (202) 293-7060  
FACSIMILE (202) 293-7860

## JAPAN OFFICE

TOEI NISHI SHIMBASHI BLDG. 4F  
13-5 NISHI SHIMBASHI 1-CHOME  
MINATO-KU, TOKYO 105, JAPAN  
TELEPHONE (03) 3503-3760  
FACSIMILE (03) 3503-3756

## CALIFORNIA OFFICE

1010 EL CAMINO REAL  
MENLO PARK, CA 94025  
TELEPHONE (650) 325-6800  
FACSIMILE (650) 325-6606

## BOX: PATENT APPLICATION

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

May 26, 2000

Re: Application of Masahiro OHMORI and Akihiko KOTERA  
PEROVSKITE TITANIUM-TYPE COMPOSITE OXIDE PARTICLE AND PRODUCTION  
PROCESS THEREOF  
Our Reference: Q54488

Dear Sir:

Attached hereto is the application identified above including a Japanese language specification, claims, two (2) sheets of drawings, executed Declaration and Power of Attorney, executed Assignment and PTO Form 1595. The verified English language translation of the application and requisite fee will be submitted in due course.

The Government filing fee is calculated as follows:

Total Claims	16 - 20 =	0 x \$18 =	\$ 000.00
Independent Claims	1 - 3 =	0 x \$78 =	\$ 000.00
Base Filing Fee	(\$690.00)		\$ 690.00
Multiple Dep. Claim Fee	(\$260.00)		\$ 000.00
<b>TOTAL FILING FEE</b>			<b>\$ 690.00</b>
Recordation of Assignment Fee			\$ 40.00
<b>TOTAL U.S. GOVERNMENT FEE</b>			<b>\$ 730.00</b>

Checks for the statutory filing fee of \$ 690.00 and Assignment recordation fee of \$ 40.00 are attached. You are also directed and authorized to charge or credit any difference or overpayment to Deposit Account No. 19-4880. The Commissioner is hereby authorized to charge any fees under 37 C.F.R. 1.16 and 1.17 and any petitions for extension of time under 37 C.F.R. 1.136 which may be required during the entire pendency of the application to Deposit Account No. 19-4880. A duplicate copy of this transmittal letter is attached.

Priority/Benefit is claimed from:

U.S. Provisional Application

60/136,217

Filing Date

May 26, 1999

The Office is invited to contact the above firm on any question which might arise on the above-named application. Any contact that the Office might need to make should be directed to the undersigned at (202)293-7060.

Respectfully submitted,  
SUGHRUE, MION, ZINN, MACPEAK & SEAS  
Attorneys for Applicant(s)

By: *Waddell A. Biggart*  
Waddell A. Biggart  
Reg. No. 24,861

WAB:plr

## 明細書

## ペロプスカイト型チタン系複合酸化物粒子およびその製造方法

この出願は、米国法典第35編第111条(b)の規定に従い1999年5月26日に提出された米国仮出願第60/136,217号の出願日の利益を米国法典第35編第119条(e)(1)により主張する米国法典第35編第111条(a)の規定に基づく出願である。

## 発明の分野

本発明は、チタン含有複合酸化物粒子、そのゾルと製法、および薄膜に関し、詳しくは、粒径が小さく分散性に優れたペロプスカイト型チタン含有複合酸化物粒子およびゾルを提供するものである。

## 発明の背景

チタン酸バリウム等に代表されるペロプスカイト型チタン含有複合酸化物は誘電材料、積層セラミックコンデンサー、圧電材料、メモリー等の機能材料として広く用いられている。近年、電子部品の小型化、軽量化が進んでいることから、より粒径が小さく分散性に優れたペロプスカイト型チタン含有複合酸化物粒子を安価に得る方法の開発が望まれている。また、このような特徴を有するチタン含有複合酸化物粒子は光触媒への応用も期待できる。

ペロプスカイト型チタン含有複合酸化物は、酸化物や炭酸塩を原料とし、それらの粉末をボールミル等で混合した後、約800℃以上の高温で反応させて製造する固相法や、まず蓚酸複合塩を調製し、これを熱分解してチタン含有複合酸化物を得る蓚酸塩法、金属アルコキシドを原料とし、それらを加水分解して前駆体を得るアルコキシド法、原料を水溶媒中で高温高圧として反応させて前駆体を得る水熱合成法等で得られる。その他に、酸化チタン、あるいはその前駆体を調製し、それを溶媒に分散した後、溶液内で目的元素と複合化させる方法（特開平8

－ 1 1 9 6 3 3 号公報）、四塩化チタン、硫酸チタン等をチタン原料として使用する方法（特開昭 5 9－3 9 7 2 6 号公報）等でも得られる。

しかしながら、固相法は製造コストが低く工業的には有利ではあるものの、得られる粒子は粒径が大きく、不均一であり、誘電材料、圧電材料等の機能材料には適さない。蔦酸塩法は固相法よりも粒径の小さな粒子が得られるものの、その粒径は 0. 2～0. 5  $\mu\text{m}$  程度であり、十分ではない。アルコキッド法では、粒径が 2 0～3 0 nm 程度の粒子が得られるが、有機物を原料として用いるために製造コストが高い。また、水熱合成法は高温高压条件下で行うため、専用設備が必要となり、コストが高いという問題がある。

さらに、これらの方法で粒径が小さな粒子が得られても、同時に分散性も良好なものでなければ、溶媒中で凝集してしまい、成形し焼結して製品とした際に誘電材料、圧電材料等の機能材料として十分な特性を発揮できない。さらに、これらのペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子のうち、特に  $\text{SrTiO}_3$  は、光触媒活性が期待されているものの、粒径の小さな粒子を得ることは容易ではなく、光触媒活性に優れた粒子を安価に得ることは難しかった。

本発明の目的は、粒径が小さく分散性に優れたペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子およびゾルを安価に提供することである。

#### 発明の要約

本発明は、一般式（Ⅰ）で表わされる組成を有し、比表面積が約 1 0～約 2 0  $\text{m}^2/\text{g}$  で、式（ⅠⅠ）で定義される 1 次粒子の比表面積  $D_1$  が約 1 0～約 1 0 0 nm であって、 $D_1$  と 2 次粒子の平均粒子径  $D_2$  の比  $D_2/D_1$  が約 1～約 1 0 であるペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子である。

$\text{M}(\text{TiO}_3) \cdots (\text{Ⅰ})$

（式中、M は Ca、Sr、Ba、Pb、Mg のうち少なくとも 1 つである。）

$D_1 = 6/\rho S \cdots (\text{ⅠⅠ})$

（式中、 $\rho$  は粒子の密度、S は粒子の比表面積である。）

本発明のペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子は、粒径が小さく分散性に優れているので、誘電材料、圧電材料等の機能材料や、メモリー、光触媒等へ

の応用に最適である。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の実施例 1 で得られた酸化チタンゾル中の酸化チタン粒子の透過型電子顕微鏡写真である。

図 2 は、本発明の比較例 1 で得られた酸化チタンゾル中の酸化チタン粒子の透過型電子顕微鏡写真である。

#### 発明の詳細な記述

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明のペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子は、一般式 (1) で表わされる組成を有するものであって、比表面積が約  $10 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$  で、1 次粒子の比表面積  $D_1$  が約  $10 \sim 100 \text{ nm}$  であって、 $D_1$  と 2 次粒子の平均粒子径  $D_2$  の比  $D_2 / D_1$  が約  $1 \sim 10$  である。

1 次粒子の比表面積  $D_1$  は式 (11) によって求められるもので、 $\rho$  は粒子の密度、 $S$  は BET 法によって測定された粒子の比表面積である。2 次粒子の平均粒子径  $D_2$  は、チタン含有複合酸化物粒子を溶媒中に分散し、粒度分布計にて測定した値である。粒度分布は通常、遠心沈降法、エレクトロゾーン法（コールターカウンター）、光散乱法等で測定されるが、感度が良いことから、光散乱法で測定されることが好ましい。算出された  $D_2 / D_1$  の値が小さいほど、その粒子群は分散性に優れている。 $D_2 / D_1$  の値は、粒子が球形であれば約 1 未満であることは理論上ありえず、一方、約 10 を越えると 1 次粒子の分散性が悪く、凝集したものとなるため好ましくない。

本発明のペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子は、 $D_2 / D_1$  が約  $1 \sim 10$  であって、1 次粒子の分散性に優れたものである。また、このような粒子は、薄膜とした際に透明性に優れるため、メモリーや光触媒へ応用できる。特に、一般式 (1) の  $M$  が  $\text{Sr}$  である  $\text{SrTiO}_3$  は、光触媒として好適である。

これらのペロブスカイト型チタン含有複合酸化物は粒子として使用される他、この粒子が分散したゾルとしても使用される。

$M(TiO_3) \cdots (I)$

(式中、MはCa、Sr、Ba、Pb、Mgのうち少なくとも1つである。)

$D_1 = 6 / \rho S \cdots (II)$

次に本発明の製造方法について説明する。

本発明で用いられるブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子は、ブルーカイト型結晶を含有するものであればブルーカイト型の酸化チタン単独、またはルチル型やアナターゼ型の酸化チタンを含んでもよい。ルチル型やアナターゼ型の酸化チタンを含む場合、酸化チタン中のブルーカイト型酸化チタンの割合は特に制限はないが、約1～約100重量%が好ましく、さらに好ましくは約10～100重量%、より好ましくは約50～100重量%である。これは、液相中で酸化チタン粒子は、不定形よりも結晶性である方が単粒化しやすく、分散性に優れるためである。特にブルーカイト型酸化チタンはルチル型結晶やアナターゼ型結晶よりも分散性に優れているため好ましい。ブルーカイト型酸化チタンが分散性に優れている理由は明らかではないが、ブルーカイト型結晶がルチル型結晶、アナターゼ型結晶よりもゼータ電位が高いことと関係していると考えられる。

ブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子の製造方法は、アナターゼ型酸化チタン粒子を気相で熱処理する方法や、四塩化チタン、三塩化チタン、チタンアルコキシド、硫酸チタン等のチタン化合物の溶液を中和したり、加水分解したりして、酸化チタン粒子が分散した酸化チタンゾルを得る液相での製造方法等がある。

これらの方法のうち、ブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子が得られる製造方法であれば特に制限はない。しかし、得られた酸化チタン粒子を原料としてチタン含有複合酸化物を製造した場合、粒径が小さく分散性に優れたペロブスカイト型チタン酸化物粒子が得られることから、本発明者らが先に発明したチタン塩を酸性溶液中で加水分解して酸化チタンゾルを得る方法が好ましい。すなわち、75～100℃の熱水に四塩化チタンを加え、75℃以上であって溶液の沸点以下の温度で、塩素イオン濃度をコントロールしながら四塩化チタンを加水分解して、酸化チタンゾルとしてブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子を得る方法（特願平9-231172号）や、75～100℃の熱水に四塩化チ

タンを加え、硝酸イオン、燐酸イオンのいずれか一方または双方の存在下に、75℃以上であって溶液の沸点以下の温度で、塩素イオン、硝酸イオンおよび燐酸イオンの合計の濃度をコントロールしながら四塩化チタンを加水分解して、酸化チタンゾルとしてブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子を得る方法（特願平10-132195号）が好ましい。

こうして得られたブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子の大きさは、1次粒子の比表面積径が通常約5～約50nmである。1次粒子の比表面積径が約50nmを越えると、これを原料として製造したチタン含有複合酸化物粒子の粒径が大きくなり、誘電材料、圧電材料等の機能材料や、メモリー、光触媒には適さないものとなる。約5nm未満では、酸化チタン粒子を製造する工程での酸化チタン粒子の取り扱いが困難である。

本発明のペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子が分散しているゾルを製造する場合に、ブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子の代わりに、チタン塩を酸性溶液中で加水分解して得られた酸化チタンゾルを使用してもよい。酸化チタンゾルは、チタン塩を酸性溶液中で加水分解して得られたものであれば、ゾル中の酸化チタン粒子の結晶型に制限はない。

四塩化チタンや硫酸チタン等のチタン塩を酸性溶液中で加水分解すると、中性やアルカリ性の溶液中で行うよりも反応速度が抑制されるので、粒子が単粒化し、分散性に優れた酸化チタンゾルが得られる。さらに、塩素イオン、硫酸イオン等の陰イオンが、生成した酸化チタン粒子の内部に取り込まれにくいので、チタン含有複合酸化物粒子を製造する際に、その粒子内への陰イオンの混入を低減することができる。一方、チタン塩を中性やアルカリ性の溶液中で加水分解すると、反応速度が大きくなり、初期に多くの核発生が起こる。そのため、粒径は小さいが分散性が悪い酸化チタンゾルとなり、粒子が雲状に凝集してしまう。このような酸化チタンゾルを原料として、チタン含有複合酸化物粒子が分散しているゾルを製造すると、ゾル中の粒子は粒径が小さいが、分散性が悪いものとなる。また、陰イオンがゾル中の酸化チタン粒子の内部に混入しやすくなり、その後の工程でこれらの陰イオンを除去することが難しくなる。

チタン塩を酸性溶液中で加水分解し酸化チタンゾルを得る方法は、溶液が酸性

に保持される方法であれば具体的な方法に制限はないが、本発明者が先に発明した、四塩化チタンを原料とし、還流冷却器を取り付けた反応器内で加水分解し、その際発生する塩素の逸出を抑制し、溶液を酸性に保持する方法（特願平8-230776号）が好ましい。

また、原料のチタン塩の酸性溶液中の濃度は約0.01～約5mol/Lとすることが好ましい。これは、濃度が約5mol/Lを越えると、加水分解の反応速度が大きくなり、粒径が大きく分散性の悪い酸化チタンゾルが得られるためであり、約0.01mol/L未満では、得られるゾル中の酸化チタン粒子濃度が低くなり、生産性が悪くなるためである。

本発明で用いられるCa、Sr、Ba、Pb、Mgのうち少なくとも1つを含む金属塩は、この金属を含有する金属塩であれば、特に制限はない。これらの金属塩は水溶性であることが好ましく、通常、硝酸塩、酢酸塩、塩化物塩等である。また、これらは1種類単独で用いてもよく、2種以上の金属塩を任意の比率で混合して用いてもよい。具体的には、例えばBaである場合は、塩化バリウム、硝酸バリウム、酢酸バリウム等が、Srである場合は、塩化ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、酢酸ストロンチウム等が用いられる。

本発明のペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子が分散しているゾルの製造方法は、ブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子、またはチタン塩を酸性溶液中で加水分解して得られた酸化チタンゾルと、Ca、Sr、Ba、Pb、Mgのうち少なくとも1つを含む金属塩を液相中で反応させることからなる。反応の条件は特に制限はないが、通常、液相をアルカリ性として、アルカリ溶液中で反応させることが好ましい。溶液のpHは好ましくは約13.0以上であり、特に好ましくは14.0以上である。pHを14.0以上とすることで、ゾル中に分散しているチタン含有複合酸化物粒子の粒径を小さくできる。

液相をアルカリ性とするためにはアルカリ性化合物を液相に添加する。アルカリ性化合物として、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物を使用すると、チタン含有複合酸化物粒子中にアルカリ金属が残存し、成形し焼結して製品とした際に誘電材料、圧電材料等の機能材料としての特性が劣る可能性がある。よって、アルカリ性化合物として、水酸化テトラ

メチルアンモニウム等の有機アルカリ化合物を使用することが好ましい。

反応溶液は、酸化チタン粒子の濃度が、約 $0.1 \sim 5 \text{ mol/L}$ であり、Mを含む金属塩の濃度が金属酸化物に換算して、約 $0.1 \sim 5 \text{ mol/L}$ になるように調製されることが好ましい。

このように調製されたアルカリ溶液を、攪拌しながら常圧において、通常、約 $40 \sim 120^\circ\text{C}$ 、好ましくは約 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ の温度に加熱保持し、反応させる。反応時間は通常、約1時間以上であり、好ましくは約4時間以上である。ついで、反応終了後のスラリーから、電気透析法、イオン交換法、水洗法、浸透膜を用いる方法等で不純物イオンを除去し、pHを約10以下とする。その後、溶液に水や水溶性有機溶剤等を添加して、溶液の固形分濃度を所定の濃度にする。この際、溶液に分散剤、成膜助剤等を添加してもよい。分散剤としては、ポリリン酸、ヘキサメタリン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等が挙げられ、成膜助剤としては、ブチルアルコール等のアルコール類、ポリビニルアルコール、メチルセルロース等の水溶性高分子等を用いることができる。

このようにして得られたゾルから分散媒を除去することによって、ペロプスカイト型チタン含有複合酸化物粒子を得ることができる。分散媒の除去は、通常、ゾルを濾過する方法、遠心分離する方法、乾燥する方法等によって行われる。この場合、必要に応じて固体を水洗してもよい。また、得られたペロプスカイト型チタン含有複合酸化物粒子をさらに焼成してもよい。

乾燥は通常、室温 $\sim 150^\circ\text{C}$ で、約 $1 \sim 24$ 時間行われる。乾燥の雰囲気は特に制限はないが、通常大気中または減圧中で行われる。焼成はチタン含有複合酸化物の結晶性を向上させるとともに、不純物として残存している塩素イオン、硫酸イオン、燐酸イオン等の陰イオンや、水酸化テトラメチルアンモニウム等のアルカリ化合物を除去するために行われ、通常、約 $300 \sim 1000^\circ\text{C}$ で行われる。焼成雰囲気は特に制限はなく、通常、大気中で行われる。

本発明のペロプスカイト型チタン含有複合酸化物粒子が分散しているゾルの用途には特に制限はないが、このゾル中に分散しているチタン含有複合酸化物粒子は粒径が小さく分散性に優れているため、チタン含有複合酸化物の薄膜を形成するために好ましく使用される。ゾルを使用して薄膜を形成するためには、まず、



ペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子が分散しているゾルに、必要に応じて水や水溶性有機溶剤等を添加して、ゾルの固形分濃度を調整する。ついで、固形分濃度が調整されたゾルを、セラミック、金属、ガラス、プラスチック、紙、木材等の基材上に塗布する。そして、この基材上のゾルを乾燥してゾルから分散媒を除去し、必要に応じて焼成し、チタン含有複合酸化物の薄膜を形成し、薄膜が、基材上に積層されている薄膜積層体を得る。このようにして得られた薄膜は、特に透明性に優れるため、誘電材料、圧電材料等の機能材料や、メモリー、光触媒等への応用に最適となる。特に  $\text{SrTiO}_3$  の薄膜は、光触媒として好適である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例をあげて具体的に説明する。

##### 実施例 1

四塩化チタン（純度 99.9%）濃度が  $0.25 \text{ mol/L}$  の水溶液を還流冷却器付きの反応器に投入し、塩素イオンの逸出を抑制し、酸性に保ちながら沸点付近まで加熱した。その温度で 60 分間保持して四塩化チタンを加水分解し、酸化チタンゾル得た。得られた酸化チタンゾルの、透過型電子顕微鏡写真を、第 1 図に示す。第 1 図から、ゾル中の粒子は粒径約 15 nm の単分散の粒子であることがわかった。このゾルを沈降濃縮して得た酸化チタン濃度 10 重量%のゾル 320 g に、塩化バリウム二水和物（国産化学製）97.7 g を溶解させ、さらに 20 重量%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液 600 g を加え、pH を 14 とし、1 時間攪拌した。その後、そのスラリーを  $110^\circ\text{C}$  まで加熱し、4 時間保持して反応を行った。得られたゾルを水洗、濾過、 $150^\circ\text{C}$  で 12 時間乾燥し、微粒子粉体を得た。

この粉体の X 線回折を理学電機（株）製 X 線回折装置（RAD-B ローターフレックス）で調べた結果、得られた粉体は立方晶ペロブスカイト型の  $\text{BaTiO}_3$  であることがわかった。BET 法で求めた比表面積  $S$  は  $34 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、(I I) 式より算出された比表面積  $D_p$  は  $0.03 \mu\text{m}$  であった。また、この

粉体を水中に分散させて大塚電子製光散乱型粒度分布測定装置（ELS-800）で測定した平均粒子径 $D_2$ が $0.21\mu\text{m}$ であったので、両者の比 $D_2/D_1$ は $7.0$ であった。

#### 実施例 2

実施例 1 と同様にして粒径約  $8\text{nm}$  の単分散の粒子よりなる酸化チタンゾルを調製した。このゾルを用いて実施例 1 と同様にして立方晶ペロブスカイト型の  $\text{BaTiO}_3$  微粒子粉体を得た。この粉体を実施例 1 と同様にして調べたところ比表面積  $S$  は  $46\text{m}^2/\text{g}$ 、比表面積径  $D_1$  は  $0.02\mu\text{m}$ 、平均粒子径  $D_2$  は  $0.19\mu\text{m}$  であったので、両者の比  $D_2/D_1$  は  $9.5$  であった。

#### 実施例 3

四塩化チタンのかわりに硫酸チタンを使用し、塩素イオンのかわりに硫酸イオンの逸出を抑制した以外は、実施例 1 と同様にして粒径約  $10\text{nm}$  の単分散の粒子よりなる酸化チタンゾルを調製した。このゾルを用いて実施例 1 と同様にして立方晶ペロブスカイト型の  $\text{BaTiO}_3$  微粒子粉体を得た。この粉体を実施例 1 と同様にして調べたところ、比表面積  $S$  は  $40\text{m}^2/\text{g}$ 、比表面積径  $D_1$  は  $0.03\mu\text{m}$ 、平均粒子径  $D_2$  は  $0.22\mu\text{m}$  であったので、両者の比  $D_2/D_1$  は  $7.3$  であった。

#### 実施例 4

実施例 1 と同様にして粒径約  $15\text{nm}$  の単分散の粒子よりなる酸化チタンゾルを調製した。このゾルを用いて、塩化バリウムのかわりに塩化ストロンチウム 6 水和物  $106.7\text{g}$  を用いた以外は、実施例 1 と同様にして立方晶ペロブスカイト型の  $\text{SrTiO}_3$  微粒子粉体を得た。この粉体を実施例 1 と同様にして調べたところ、比表面積  $S$  は  $28\text{m}^2/\text{g}$ 、比表面積径  $D_1$  は  $0.05\mu\text{m}$ 、平均粒子径  $D_2$  は  $0.10\mu\text{m}$  であったので、両者の比  $D_2/D_1$  は  $2$  であった。

#### 実施例 5

009250-80762560

実施例 1 と同様にして粒径約 15 nm の単分散の粒子よりなる酸化チタンゾルを調製した。このゾルを用いて、塩化バリウムのかわりに塩化ストロンチウム 6 水和物 106.7 g を用いた以外は、実施例 1 と同様にして反応を行い、pH が 14 のチタン酸ストロンチウムゾルを得た。このゾルのチタン酸ストロンチウム濃度は 7 重量%であった。

次にこのゾルを冷却後、電気透析を行って、残存するアンモニウム塩、塩素等を除去し、pH を 8 とした。電気透析は、膜プロセスエンジニアリング（株）製、セレミオン ME-0 型を用いた。

ついで、このゾルの一部を真空乾燥器で乾燥し、立方晶ペロブスカイト型の  $\text{SrTiO}_3$  微粒子粉体を得た。この粉体を実施例 1 と同様にして調べたところ、比表面積  $S$  は  $29 \text{ m}^2/\text{g}$ 、比表面積径  $D_1$  は  $0.05 \mu\text{m}$ 、平均粒子径  $D_2$  は  $0.08 \mu\text{m}$  であったので、両者の比  $D_2/D_1$  は 1.6 であった。

残りの 7 重量%のチタン酸ストロンチウムゾルにエチルアルコールを添加して、チタン酸ストロンチウム濃度を 5 重量%に調整した後、成膜助剤のポリビニルアルコールをゾルの重量に対して 500 ppm 添加した。

こうして得られた成膜用ゾルをディップコートでガラス板上に塗布後乾燥し、さらに  $500^\circ\text{C}$  で 1 時間空気中で焼成し、ガラス基材上にチタン酸ストロンチウム薄膜を形成し、薄膜積層体を得た。ガラス基材上の薄膜の厚さは  $0.3 \mu\text{m}$  であった。また、この薄膜を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、チタン酸ストロンチウム薄膜中の粒子の粒径は  $0.043 \mu\text{m}$  であった。

ついで、得られた薄膜積層体の透明性と光触媒能を以下の方法で評価した。結果を表 1 に示す。なお、透明性は（有）東京電色技術センター製のヘイズメータを用いて、JIS K 6718 に準拠した方法で測定し、3 段階で評価した。また、光触媒能は、赤インク数滴を薄膜積層体のチタン酸ストロンチウム薄膜上に塗布し、波長 365 nm における紫外線強度が  $2.1 \text{ mW}/\text{cm}^2$  であるブラックライトを用いて紫外線を 30 分照射して、赤インクの退色の度合いを目視で判断し、3 段階で評価した。

表 1

	透明性	光触媒能
実施例 5	◎	◎
比較例 4	×	×

表 1 中、記号は以下の内容を示す。

・透明性

◎…ヘイズ率 2.0 %未満

○…ヘイズ率 2.0 %以上 5.0 %未満

×…ヘイズ率 5.0 %以上

・光触媒能

◎…良く退色している。

○…退色していない部分がある。

×…退色していない。

### 比較例 1

四塩化チタン（純度 99.9 %）濃度が  $2.5 \text{ mol/L}$  の水溶液に水酸化アンモニウムを添加し、pH を 7 とした溶液を、還流冷却器付きの反応器に投入した以外は実施例 1 と同様にして酸化チタンゾルを得た。得られた酸化チタンゾルの透過型電子顕微鏡写真を、図 2 に示す。図 2 から、ゾル中の一次粒子は粒径約 5 nm の凝集した粒子であることがわかった。このゾルを用いて実施例 1 と同様にして、立方晶ペロブスカイト型の  $\text{BaTiO}_3$  微粒子粉体を得た。この粉体を実施例 1 と同様にして調べたところ、比表面積  $S$  は  $58 \text{ m}^2/\text{g}$ 、比表面積径  $D_1$  は  $0.02 \mu\text{m}$ 、平均粒径  $D_2$  が  $0.25 \mu\text{m}$  であったので、両者の比  $D_2/D_1$  は 12.5 であった。

## 比較例 2

酸化チタンとして市販の酸化チタンゾル（昭和タイタニウム製 F-4、比表面積  $28 \text{ nm}^2/\text{g}$ ）を超音波によって十分に分散させた  $10 \text{ 重量}\%$  水溶液  $320 \text{ g}$  を用いた以外は実施例 1 と同様にして立方晶ペロブスカイト型の  $\text{BaTiO}_3$  微粒子粉体を得た。この粉体を実施例 1 と同様にして調べたところ、比表面積  $S$  は  $28 \text{ m}^2/\text{g}$ 、比表面積径  $D_1$  は  $0.04 \mu\text{m}$ 、平均粒子径  $D_2$  は  $0.44 \mu\text{m}$  であったので、両者の比  $D_2/D_1$  は  $11.0$  であった。

## 比較例 3

四塩化チタン（純度  $99.9\%$ ）濃度  $2.5 \text{ mol/L}$  の水溶液に、水溶液内のチタンと等モルになるように硝酸バリウムを加え、さらに水酸化カリウムを添加して  $\text{pH}$  を  $13.5$  とした溶液を攪拌しながら沸点付近まで加熱し、4 時間保持して反応を行った。得られたスラリーを水洗、濾過、 $150^\circ\text{C}$  で 12 時間乾燥して立方晶ペロブスカイト型の  $\text{BaTiO}_3$  微粒子粉体を得た。この粉体を実施例 1 と同様にして調べたところ、比表面積  $S$  は  $28 \text{ m}^2/\text{g}$ 、比表面積径  $D_1$  は  $0.04 \mu\text{m}$ 、平均粒子径  $D_2$  は  $0.45 \mu\text{m}$  であったので、両者の比  $D_2/D_1$  は  $11.3$  であった。

## 比較例 4

市販のチタン酸ストロンチウム（共立窯業製 ST-HP-1、比表面積  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $D_1 = 0.1 \mu\text{m}$ 、平均粒子径  $D_2 = 1.5 \mu\text{m}$ 、 $D_1/D_2 = 15$ ）に、水とエチルアルコールを添加して、実施例 5 と同様に、チタン酸ストロンチウム濃度を  $5 \text{ 重量}\%$  に調整した後、成膜助剤のポリビニルアルコールをゾルの重量に対して  $500 \text{ ppm}$  添加した。

こうして得られた成膜用ゾルを使用して、実施例 5 と同様にガラス基材上にチタン酸ストロンチウム薄膜を形成し、薄膜積層体を得た。ガラス基材上の薄膜の厚さは  $3 \mu\text{m}$  であった。また、この薄膜を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、チタン酸ストロンチウム薄膜中の粒子の粒径は  $1.5 \mu\text{m}$  であった。

ついで、得られた薄膜積層体の透明性と光触媒能を実施例 5 と同様にして調べた。結果を表 1 に示す。

以上のように、本発明のペロプスカイト型チタン含有複合酸化物粒子およびゾルは、粒径が小さく分散性に優れたものであった。このような粒子およびゾルを安価な四塩化チタン、硫酸チタンを原料として製造することができた。さらにチタン含有複合酸化物が、チタン酸ストロンチウムである場合には高い光触媒能を有していた。

#### 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明のペロプスカイト型チタン含有複合酸化物粒子は、比表面積が約  $10 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$  で、1 次粒子の比表面積  $D_1$  が約  $10 \sim 100 \text{ nm}$  であって、 $D_1$  と、2 次粒子の平均粒径  $D_2$  の比  $D_2 / D_1$  が約  $1 \sim 10$  であり、粒径が小さく分散性に優れたものであるため、誘電材料、圧電材料等の機能材料や、メモリー、光触媒等への応用に最適である。

009250-80262560

## 請求の範囲

1. 一般式 (I) で表わされる組成を有し、比表面積が約  $10 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$  で、式 (II) で定義される1次粒子の比表面積径  $D_1$  が約  $10 \sim 100 \text{ nm}$  であって、 $D_1$  と2次粒子の平均粒子径  $D_2$  の比  $D_2/D_1$  が約  $1 \sim 10$  であるペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子。



(式中、MはCa、Sr、Ba、Pb、Mgのうち少なくとも1つである。)

$$D_1 = 6 / \rho S \cdots (\text{II})$$

(式中、 $\rho$  は粒子の密度、S は粒子の比表面積である。)

2. 請求項1に記載のペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子が分散しているゾル。

3. ブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子と、Ca、Sr、Ba、Pb、Mgのうちの少なくとも1つを含む金属塩を液相中で反応させる、一般式 (I) で表わされるペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子が分散しているゾルの製造方法。



(式中、MはCa、Sr、Ba、Pb、Mgのうち少なくとも1つである。)

4. チタン塩を酸性溶液中で加水分解して得られた酸化チタンゾルと、Ca、Sr、Ba、Pb、Mgのうちの少なくとも1つを含む金属塩を液相中で反応させる、一般式 (I) で表わされるペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子が分散しているゾルの製造方法。



(式中、MはCa、Sr、Ba、Pb、Mgのうち少なくとも1つである。)

5. 請求項3または4に記載の製造方法で得られたゾル。

09579708-052600

6. 請求項5に記載のゾルから分散媒を除去して得られるペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子。
7. 液相が、アルカリ性である請求項3または4に記載のゾルの製造方法。
8. 請求項2に記載のゾルから形成された薄膜。
9. 請求項5に記載のゾルから形成された薄膜。
10. 請求項8に記載の薄膜が、基材上に積層されている薄膜積層体。
11. 請求項9に記載の薄膜が、基材上に積層されている薄膜積層体。
12. 基材が、セラミックス、金属、ガラス、プラスチック、紙、木材、コンクリートのいずれかである請求項10に記載の薄膜積層体。
13. 基材が、セラミックス、金属、ガラス、プラスチック、紙、木材、コンクリートのいずれかである請求項11に記載の薄膜積層体。
14. MがSrである請求項1に記載のペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子。
15. MがSrである請求項8に記載の薄膜。
16. MがSrである請求項9に記載の薄膜。

009250-80267560



## 要約書

一般式 (I) で表わされる組成を有し、比表面積が約  $10 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$  で、式 (II) で定義される1次粒子の比表面積  $D_1$  が約  $10 \sim 100 \text{ nm}$  であって、 $D_1$  と2次粒子の平均粒子径  $D_2$  の比  $D_2 / D_1$  が約  $1 \sim 10$  であるペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子である。

$M(\text{TiO}_3) \cdots (\text{I})$

(式中、MはCa、Sr、Ba、Pb、Mgのうち少なくとも1つである。)

$D_1 = 6 / \rho S \cdots (\text{II})$

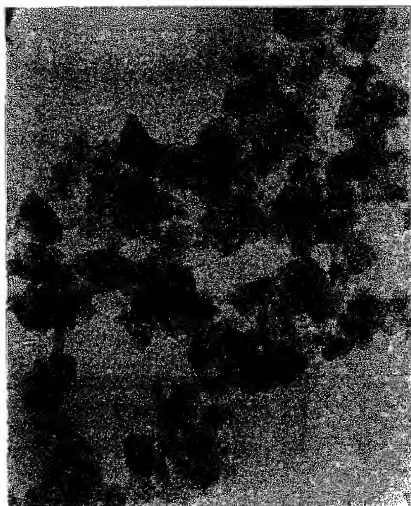
(式中、 $\rho$  は粒子の密度、Sは粒子の比表面積である。)

本発明のペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子は、粒径が小さく、分散性に優れているので、誘電材料、圧電材料等の機能材料や、メモリー、光触媒等への応用に最適である。

009250-80/6/560

1 / 2

图 1



20nm

002250-8066560

2 / 2

图 2



20nm

009250-80767560

# Declaration and Power of Attorney for Patent Application

特許出願宣言書及び委任状

## Japanese Language Declaration

日本語宣言書

下記の氏名の発明者として、私は以下の通り宣言します。

私の住所、私書箱、国籍は下記の私の氏名の後に記載された通りです。

下記の名称の発明に関して請求範囲に記載され、特許出願している発明内容について、私が最初かつ唯一の発明者(下記の氏名が一つの場合)もしくは最初かつ共同発明者であると(下記の氏名が複数の場合)信じています。

As a below named inventor, I hereby declare that:

My residence, post office address and citizenship are as stated next to my name,

I believe I am the original, first and sole inventor (if only one name is listed below) or an original, first and joint inventor (if plural names are listed below) of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought on the invention entitled

PEROVSKITE TITANIUM-TYPE COMPOSITE  
OXIDE PARTICLE AND PRODUCTION PROCESS  
THEREOF

上記発明の明細書(下記の欄でX印がついていない場合は、本書に添付)は、

the specification of which is attached hereto unless the following box is checked:

☐ 月 日に提出され、米国出願番号または特許協定条約

国際出願番号を とし、

(該当する場合) に訂正されました。

☐ was filed on \_\_\_\_\_  
as United States Application Number or  
PCT International Application Number

\_\_\_\_\_ and was amended on

\_\_\_\_\_ (if applicable).

私は、特許請求範囲を含む上記訂正後の明細書を検討し、内容を理解していることをここに表明します。

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above-identified specification, including the claims, as amended by any amendment referred to above.

私は、連邦規則法典第37編第1条56項に定義されるとおり、特許資格の有無について重要な情報を開示する義務があることを認めます。

I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in Title 37, Code of Federal Regulations, Section 1.56.

# Japanese Language Declaration

(日本語宣言書)

私は、米国法典第35編第119条(a)-(d)項又は第365条(b)項に基づき下記の、米国外の国(の少なくとも一カ国を指定している特許協力条約第365条(a)項に基づく国際出願、又は外国での特許出願もしくは発明者証の出願についての外国優先権をここに主張するとともに、優先権を主張している本出願の前に出願された特許または発明者証の外国出願を以下に、枠内をマークすることで、示しています。

## Prior Foreign Applications

外国での先行出願

<u>Hei, 10-375086</u>	<u>JAPAN</u>
(Number)	(Country)
(番号)	(国名)
<u>(Number)</u>	<u>(Country)</u>
(番号)	(国名)
<u>(Number)</u>	<u>(Country)</u>
(番号)	(国名)

私は、米国法典第35編119条(e)項に基づいて下記の米国特許出願規定に記載された権利をここに主張致します。

<u>(Application No.)</u>	<u>(Filing Date)</u>
(出願番号)	(出願日)

私は、下記の米国法典第35編第120条に基づいて下記の特許出願に記載された権利、又は米国を指定している特許協力条約第365条(c)に基づく権利をここに主張します。又、本出願の各請求範囲の内容が米国法典第35編第112条第1項又は特許協力条約で規定された方法で先行する米国特許出願に開示されていない限り、その先行米国出願書提出日以降で本出願書の日本国内又は特許協力条約国際出願提出日までの期間中に入手された、連邦規則法典第37編第1条第56項で定義された特許資格の有無に関する重要な情報について開示義務があることを認識しています。

<u>(Application No.)</u>	<u>(Filing Date)</u>
(出願番号)	(出願日)

<u>(Application No.)</u>	<u>(Filing Date)</u>
(出願番号)	(出願日)

私は、私自身の知識に基づいて本宣言中で私が行う表明が真実であり、かつ私の入手した情報と私の信ずるところに基づく表明が全て真実であると信じていること、さらに故意になされた虚偽の表明及びそれと同等の行為は米国法典第18編第1001条に基づき、罰金または拘禁、もしくはその両方により処罰されること、そしてそのような故意による虚偽の声明を行えば、虚偽した、又は既に許可された特許の有効性が失われることを認識し、よってここに上記のごとく宣誓を致します。

I hereby claim foreign priority under Title 35, United States Code, Section 119(a)-(d) or 365(b) of any foreign application(s) for patent or inventor's certificate, or 365(a) of any PCT International application which designated at least one country other than the United States, listed below and have also identified below, by checking the box, any foreign application for patent or inventor's certificate, or PCT International application having a filing date before that of the application on which priority is claimed.

## Priority Not Claimed

優先権主張なし

<u>11 December 1998</u>	<input checked="" type="checkbox"/>
(Day/Month/Year Filed)	
(出願年月日)	
<u>(Day/Month/Year Filed)</u>	<input type="checkbox"/>
(出願年月日)	
<u>(Day/Month/Year Filed)</u>	<input type="checkbox"/>
(出願年月日)	

I hereby claim the benefit under Title 35, United States Code, Section 119(e) of any United States provisional application(s) listed below.

<u>60/136,217</u>	<u>26 May 1999</u>
(Application No.)	(Filing Date)
(出願番号)	(出願日)

I hereby claim the benefit of Title 35, United States Code Section 120 of any United States application(s), or 365(c) of any PCT International application designating the United States, listed below and, insofar as the subject matter of each of the claims of this application is not disclosed in the prior United States or PCT International application in the manner provided by the first paragraph of Title 35, United States Code Section 112, I acknowledge the duty to disclose any material information which is material to patentability as defined in Title 37, Code of Federal Regulations, Section 1.56 which became available between the filing date of the prior application and the national or PCT International filing date of this application:

<u>(Status: Patented, Pending, Abandoned)</u>
(現況: 特許許可済、係属中、放棄済)

<u>(Status: Patented, Pending, Abandoned)</u>
(現況: 特許許可済、係属中、放棄済)

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

# Japanese Language Declaration

(日本語宣言書)

委任状: 私は、下記の発明者として、本出願に関する一切の手続きを米国特許商標局に対して遂行する弁理士又は代理人として、下記のもの指名致します。(弁護士、又は代理人の氏名及び登録番号を明記のこと)

POWER OF ATTORNEY: As a named inventor, I hereby appoint the following attorney(s) and/or agent(s) to prosecute this application and transact all business in the Patent and Trademark Office connected therewith (list name and registration number)

John H. Mion, Reg. No. 18,879; Thomas J. Macpeak, Reg. No. 19,292; Robert J. Seas, Jr., Reg. No. 21,092; Darryl Mexic, Reg. No. 23,063; Robert V. Sloan, Reg. No. 22,775; Peter D. Olexy, Reg. No. 24,513; J. Frank Osha, Reg. No. 24,825; Waddell A. Biggart, Reg. No. 24,861; Louis Gubinsky, Reg. No. 24,835; Neil B. Siegel, Reg. No. 25,200; David J. Cushing, Reg. No. 28,703; John R. Inge, Reg. No. 26,916; Joseph J. Ruch, Jr., Reg. No. 26,577; Sheldon I. Landsman, Reg. No. 25,430; Richard C. Turner, Reg. No. 29,710; Howard L. Bernstein, Reg. No. 25,665; Alan J. Kasper, Reg. No. 25,426; Kenneth J. Burchfiel, Reg. No. 31,333; Gordon Kit, Reg. No. 30,764; Susan J. Mack, Reg. No. 30,951; Frank L. Bernstein, Reg. No. 31,484; Mark Boland, Reg. No. 32,197; William H. Mandir, Reg. No. 32,156; Brian W. Hannon, Reg. No. 32,778; Abraham J. Rosner, Reg. No. 33,276; Bruce E. Kramer, Reg. No. 33,725; Paul F. Neils, Reg. No. 33,102; Brett S. Sylvester, Reg. No. 32,765; Robert M. Masters, Reg. No. 35,603; George F. Lehnigk, Reg. No. 36,359; John T. Callahan, Reg. No. 32,607 and Steven M. Gruskin, Reg. 36,818

書類送付先:

Send Correspondence to:

SUGHRUE, MION, ZINN, MACPEAK & SEAS, PLLC  
2100 Pennsylvania Avenue, N.W., Washington, D.C. 20037-3213

直通電話連絡先: (名称及び電話番号)

Direct Telephone Calls to: (name and telephone number)

(202)293-7060

唯一又は第一発明者名	Full name of sole or first inventor
発明者の署名	Masahiro OHMORI
日付	Date
住所	Residence
国籍	Citizenship
郵便の宛先	Post office address
第二共同発明者名 (該当する場合)	Full name of second joint inventor, if any
第二発明者の署名	Second inventor's signature
日付	Date
住所	Residence
国籍	Citizenship
郵便の宛先	Post office address

(第三以降の共同発明者についても同様に記載し、署名をする (Supply similar information and signature for third and subsequent joint inventors).)